

## TRAITÉ DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS

DD

PCT

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT  
D'UN CHANGEMENT

(règle 92bis.1 et

instruction administrative 422 du PCT)

Destinataire:

DANG, Doris  
 ATOFINA  
 Département Propriété Industrielle  
 4/8, Cours Michelet  
 La Défense 10  
 F-92091 Paris la Défense Cedex  
 FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 19 octobre 2000 (19.10.00)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire AM 1404-DD	
Demande internationale no PCT/FR99/02786	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12 novembre 1999 (12.11.99)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:		
<input checked="" type="checkbox"/> le déposant	<input type="checkbox"/> l'inventeur	<input type="checkbox"/> le mandataire
<input type="checkbox"/> le représentant commun		
Nom et adresse ELF ATOCHEM S.A. 4/8, cours Michelet F-92800 Puteaux FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	
2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:		
<input type="checkbox"/> la personne	<input checked="" type="checkbox"/> le nom	<input type="checkbox"/> l'adresse
<input type="checkbox"/> la nationalité		
<input type="checkbox"/> le domicile		
Nom et adresse ATOFINA 4/8, cours Michelet F-92800 Puteaux FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	
3. Observations complémentaires, le cas échéant: L'adresse du mandataire a été changée en conséquence.		
4. Une copie de cette notification a été envoyée:		
<input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur	<input type="checkbox"/> aux offices désignés concernés	
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices élus concernés	
<input checked="" type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international	<input type="checkbox"/> autre destinataire:	

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colmbettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: Philippe Bécamel no de téléphone (41-22) 338.83.38
--	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## TRAITE D'UNION INTERNATIONALE EN MATIERE DE BREVETS

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition 29 juin 2000 (29.06.00)	
Demande internationale no: PCT/FR99/02786	Référence du dossier du déposant ou du mandataire: AM 1404-DD
Date du dépôt international: 12 novembre 1999 (12.11.99)	Date de priorité: 22 décembre 1998 (22.12.98)
Déposant: BRENGUER, Georges etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

13 avril 2000 (13.04.00)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:2. L'élection ☒ a été faite☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé:  J. Zahra no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# TRAITEMENT DE LA COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>AM 1404-DD/MD</b>	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° <b>PCT/FR99/02786</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <b>12/11/1999</b>	Date de priorité (jour/mois/année) <b>22/12/1998</b>
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB <b>C01B21/16</b>		
Déposant <b>ELF ATOCHEM S.A. et al.</b>		
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 4 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent feuilles.</p>		
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport</li> <li>II <input type="checkbox"/> Priorité</li> <li>III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle</li> <li>IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention</li> <li>V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration</li> <li>VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités</li> <li>VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale</li> <li>VIII <input type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale</li> </ul>		
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale  <b>13/04/2000</b>	Date d'achèvement du présent rapport  <b>20.03.2001</b>	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  <div style="display: flex; align-items: center;"> <div>             Office européen des brevets              D-80298 Munich              Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d              Fax: +49 89 2399 - 4465           </div> </div>	Fonctionnaire autorisé  <b>Schmidt, O</b>  N° de téléphone +49 89 2399 8438	



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/02786

**I. Base du rapport**

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après *(les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17).)* :

**Description, pages:**

1-6                      version initiale

**Revendications, N°:**

1-4                      version initiale

**Dessins, feuilles:**

1/2-2/2                version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/02786

- ☐ de la description, pages :  
☐ des revendications, n°s :  
☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)*

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

**1. Déclaration**

Nouveauté	Oui : Revendications 1-4 Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-4 Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-4 Non : Revendications

**2. Citations et explications  
voir feuille séparée**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Concernant le point V.:**

1. La présente notification fait mention du document D1 suivant cité dans le rapport de recherche:

D1: GB-A-1 488 967 (OTSUKA KAGAKU YAKUHHIN) 19 octobre 1977 (1977-10-19)

2. Le document D1, qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche, décrit (cf. D1; revendication 1; page 5, ligne 11 - page 6, ligne 9; figure 3) un procédé semblable à celui objet de la revendication 1. Dans ce document D1, les différences essentielles par rapport au procédé objet de la demande sont les suivantes:

- l'eau vaporisée n'est pas injectée dans la colonne d'hydrolyse;
- la nécessité d'utiliser au moins deux réacteurs d'hydrolyse; et
- la fabrication d'hydrazine par hydrolyse de cétazine ou d'hydrazone.

En conséquence, les revendications 1 à 4 satisfont les conditions requises par l'article 33(2)(3)(4) PCT en ce qui concerne la nouveauté, l'activité inventive et l'application industrielle.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

5000  
Translation  
09/869207

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference AM 1404-DD	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR99/02786	International filing date (day/month/year) 12 November 1999 (12.11.99)	Priority date (day/month/year) 22 December 1998 (22.12.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01B 21/16		
Applicant ATOFINA		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.  <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:  I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 13 April 2000 (13.04.00)	Date of completion of this report 20 March 2001 (20.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP 7	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR99/02786

## I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:\*☐ the international application as originally filed☒ the description:pages 1-6, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

☒ the claims:pages 1-4, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

☒ the drawings:pages 1/2-2/2, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

☐ the sequence listing part of the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:☐ contained in the international application in written form.☐ filed together with the international application in computer readable form.☐ furnished subsequently to this Authority in written form.☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:☐ the description, pages \_\_\_\_\_☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 99/02786

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

- The following document, D1, cited in the search report is referred to in the present report:

D1: GB-A-1 488 967 (OTSUKA KAGAKU YAKUHHN) 19 October 1977 (1977-10-19)

- Document D1, which is considered to be the closest prior art, describes (cf. D1; claim 1; page 5, line 11 to page 6, line 9; figure 3) a method similar to the one forming the subject matter of claim 1. Document D1 differs from the method of the application essentially in that:

- the vaporised water is not injected into the hydrolysis column;
- at least two hydrolysis reactors must be used; and
- hydrazine is produced by the hydrolysis of ketazine or hydrazone.

Therefore, claims 1 to 4 comply with the requirements of novelty, inventive step and industrial applicability of PCT Article 33(2), (3) and (4).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>AM 1404-DD</b>	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° <b>PCT/FR 99/02786</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <b>12/11/1999</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>22/12/1998</b>
Déposant  <b>ELF ATOCHEM S.A. et al.</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

**1. Base du rapport**

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remise ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remise ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des **dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☐ suggérée par le déposant.

☒ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

1  
☐ Aucune des figures n'est à publier.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

T/FR 99/02786

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C01B21/16

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 1 197 743 A (FISOSN) / 8 juillet 1970 (1970-07-08) le document en entier ----	1-3
A	GB 1 488 967 A (OTSUKA KAGAKU, YAKUHIIN) 19 octobre 1977 (1977-10-19) / -----	
A	FR 2 323 635 A (UGINE KUHLMANN) 8 avril 1977 (1977-04-08) / cité dans la demande le document en entier -----	
A	EP 0 431 998 A (ATOCHEM ELF SA) 12 juin 1991 (1991-06-12) / cité dans la demande -----	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## ° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 février 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/02/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zalm, W

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

T/FR 99/02786

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1197743	A	08-07-1970	NONE	
GB 1488967	A	19-10-1977	DE 2536918 A	24-02-1977
			FR 2321451 A	18-03-1977
			NL 7509860 A,B,	22-02-1977
			US 4036936 A	19-07-1977
FR 2323635	A	08-04-1977	BE 845315 A	21-02-1977
			CA 1091894 A	23-12-1980
			CH 613915 A	31-10-1979
			DE 2639010 A	31-03-1977
			DK 402376 A,B,	11-03-1977
			ES 451454 A	01-10-1977
			GB 1560688 A	06-02-1980
			IE 43626 B	22-04-1981
			IT 1078639 B	08-05-1985
			JP 999726 C	30-05-1980
			JP 52056100 A	09-05-1977
			JP 54037120 B	13-11-1979
			LU 75744 A	27-04-1978
			NL 7609994 A,B,	14-03-1977
			US 4725421 A	16-02-1988
EP 0431998	A	12-06-1991	FR 2655336 A	07-06-1991
			CA 2031318 A,C	05-06-1991
			CA 2170542 A	05-06-1991
			CN 1052304 A,B	19-06-1991
			EP 0952109 A	27-10-1999
			FI 905951 A	05-06-1991
			JP 2607444 B	07-05-1997
			JP 4104905 A	07-04-1992
			KR 9503334 B	10-04-1995
			NO 905169 A	05-06-1991
			PT 96064 A,B	30-09-1991
			US 5393508 A	28-02-1995

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PAT-NO: JP359207815A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59207815 A  
TITLE: PRODUCTION OF AQUEOUS SOLUTION OF HYDRAZINE  
HYDRATE AND APPARATUS THEREFOR  
PUBN-DATE: November 26, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
KOSHI, MINEICHI  
FUKAO, OSAMU  
SAITO, TAISUKE  
SAKAN, TATSUO  
NAKAHARA, SEIICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIPPON CARBIDE IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP58078330

APPL-DATE: May 6, 1983

INT-CL (IPC): C01B021/16

US-CL-CURRENT: 423/407

ABSTRACT:

PURPOSE: To hydrolyze efficiently a ketazine, etc. and obtain advantageously an aqueous solution of hydrazine hydrate, by providing plural first reaction columns between a ketone separation column and the second reaction column, and introducing vapors distilled from the respective reaction columns to positions where the composition corresponds to the ketone separation column.

CONSTITUTION: A mixed aqueous solution of a raw material ketazine with water is fed to the first reaction tank 7, and then the first reaction tanks 11 and 15 one after another to accelerate the hydrolytic reaction. The reaction solution is then fed to the second reaction column 19 and reacted to recover

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

the aqueous solution produced by the disproportionation reaction from the bottom of the second reaction column 19. Vapors distilled from the first reaction tanks 7, 11 and 15 and the second reaction column 19 are introduced into positions where the composition corresponds to the ketone separation column 2 to prevent the reverse reaction. A ketone formed by the hydrolytic reaction is distilled in the ketone separation column 2 and recovered from the top of the column 2.

COPYRIGHT: (C) 1984, JPO&Japio

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : C01B 21/16	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/37357 (43) Date de publication internationale: 29 juin 2000 (29.06.00)
---	----	--

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02786

(22) Date de dépôt international: 12 novembre 1999 (12.11.99)

(30) Données relatives à la priorité:  
98/16257 22 décembre 1998 (22.12.98) FR(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF  
ATOCHÉM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800  
Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BRENGUER, Georges  
[FR/FR]; 23, rue de la Cité, F-65250 La Barthe de  
Neste (FR). RICARD, Jean-Philippe [FR/FR]; Avenue de  
la Fontaine Trespoy, Domaine Trespoy, F-64000 Pau (FR).  
VIDAL, Michel [FR/FR]; 379, rue des Bans, F-65300  
Lannemezan (FR).(74) Mandataire: DANG, Doris; Elf Atochem S.A., DCRD/DPI,  
Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense  
Cedex (FR).(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD,  
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP,  
KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,  
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU,  
ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL,  
SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE),  
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: METHOD FOR MAKING A HYDRAZINE BY HYDROLYSING AN AZINE

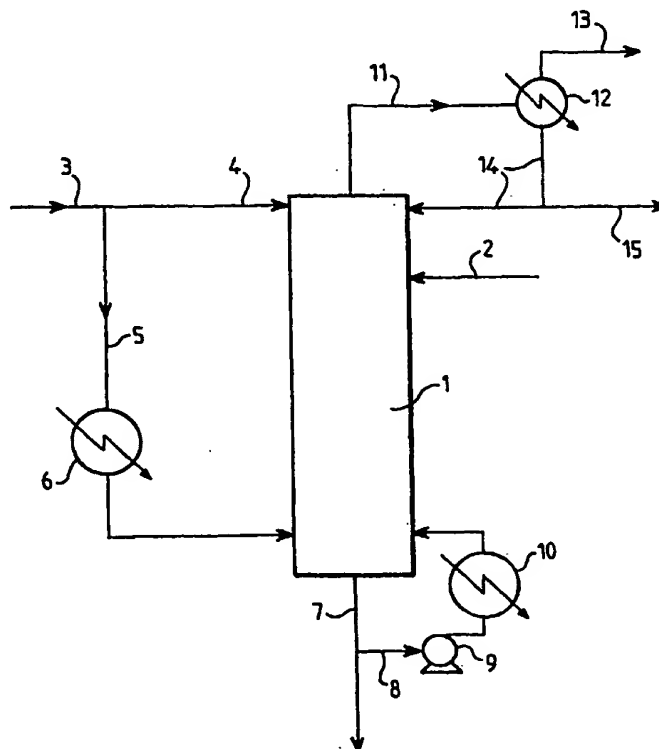
(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION D'HYDRAZINE PAR HYDROLYSE D'UNE AZINE

## (57) Abstract

The invention concerns a method for making a hydrazine by hydrolysing azine whereby the calories required for reacting and separating by distillation the constituents are partly supplied by injecting evaporated water.

## (57) Abrégé

L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'hydrazine par hydrolyse d'azine dans lequel les calories nécessaires à la réaction et à la séparation par distillation des composants sont, pour partie, apportées par l'injection d'eau vaporisée.



### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

# **PROCEDE DE FABRICATION D'HYDRAZINE PAR HYDROLYSE D'UNE AZINE**

## DESCRIPTION

5 La présente invention a pour objet un procédé perfectionné de fabrication d'hydrazine par hydrolyse d'une azine.

La production industrielle de l'hydrazine se fait selon les procédés RASCHIG, BAYER ou ATOCHEM.

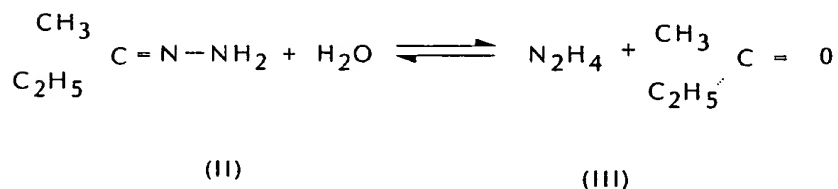
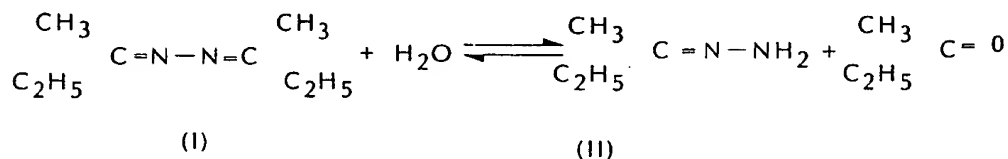
10 Dans le procédé RASCHIG on oxyde l'ammoniac par un hypochlorite pour obtenir une solution diluée d'hydrazine qu'il faut ensuite concentrer par distillation.

Le procédé BAYER est une variante du procédé RASCHIG qui consiste à déplacer un équilibre chimique en piégeant, à l'aide d'acétone, l'hydrazine formée sous forme d'azine  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{N}-\text{N} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . L'azine est ensuite isolée puis hydrolysée en hydrazine.

20 Le procédé ATOCHEM consiste à oxyder un mélange d'ammoniac et de méthyléthylcétone par l'eau oxygénée en présence d'un catalyseur pour faire directement l'azine qu'il suffit ensuite d'hydrolyser en hydrazine. Le procédé ATOCHEM est décrit dans de nombreux brevets, par exemple US 3972878, US 3972876, US 3948902 et US 4093656.

L'hydrolyse d'une azine en hydrazine est décrite dans les brevets US 4724133 SCHIRMANN et al., US 4725421 SCHIRMANN et al. et GB 1164460.

25 Cette hydrolyse s'effectue selon le modèle réactionnel classique, qui permet de passer successivement de l'azine (I) à l'hydrazone (II) correspondante, puis de l'hydrazone (II) à l'hydrazine (III). Par exemple dans le cas de la méthyléthylcétone :



Ces deux réactions étant équilibrées, l'équilibre étant très fortement déplacé vers la gauche, il est nécessaire de travailler en régime distillatoire pour soutirer les produits de la réaction si l'on veut obtenir de l'hydrazine libre de cétone.

5            Cette hydrolyse s'effectue donc dans une colonne de distillation de taille suffisante pour que puissent s'installer les deux zones réactionnelles ainsi que les fonctions d'épuisement pour ce qui concerne le pied de la colonne et de concentration pour ce qui concerne la tête de la colonne.

10           De façon pratique, on alimente la colonne avec de l'azine et de l'eau dans la partie haute. Ces réactions d'hydrolyse ne se déroulent à une vitesse compatible avec le bon fonctionnement d'une installation industrielle, que dans un domaine de température supérieur à 140°C et limité vers le haut à 185 - 190°C en raison de l'instabilité de l'hydrazine à des températures supérieures.

15           Les deux réactions décrites précédemment sont endothermiques et il est nécessaire d'apporter, au système, à la fois un apport de calories pour le système réactionnel et pour le maintien du régime distillatoire.

20           Le principe des colonnes à distiller repose sur le fait que généralement, on apporte l'ensemble des besoins énergétiques par le biais d'un rebouilleur placé à la base de la colonne qui peut être chauffé par différents moyens, tels que vapeur surchauffée, huile, fluide thermique, voire chauffage électrique.

25           La Demanderesse a déjà constaté que si on utilise un rebouilleur à thermosiphon avec un serpentín noyé dans le fond de colonne ou un faisceau tubulaire monté parallèlement au fond de colonne, on observe un phénomène de décomposition de l'hydrazine liée à la température élevée de la paroi métallique.

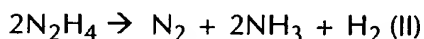
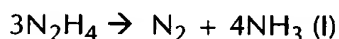
La Demanderesse a proposé dans le brevet européen n° 0431998 un moyen pratique pour réduire cette décomposition. Il consiste en particulier à fonctionner avec un rebouilleur à circulation forcée et à utiliser comme matériau du rebouilleur soit du titane soit de l'oxyde de chrome.

30           La Demanderesse a découvert qu'il était possible d'améliorer encore le rendement du procédé en minimisant les pertes d'hydrate d'hydrazine par décomposition, par la mise en œuvre d'une technique de rebouillage adaptée à la réaction et aux composants.

35           L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'hydrazine par hydrolyse d'une azine réalisée dans une colonne alimentée en tête en azine et en eau, dont on soutire l'hydrazine en fond et la cétone libérée en tête caractérisé en ce que les calories nécessaires aux réactions et à la séparation des

divers composants sont apportées pour partie par un rebouilleur et pour partie par l'injection, en au moins un point de la colonne, d'eau vaporisée.

La décomposition de l'hydrazine en pied de colonne a lieu au niveau du rebouilleur et s'effectue selon les réactions suivantes :



La réaction (I) représente généralement 95 % de la décomposition.

La solution proposée permet de minimiser largement les pertes en hydrazine en injectant, au sein de la colonne et dans sa partie basse, une partie de l'eau nécessaire à l'hydrolyse de l'azine et cela sous forme d'eau vaporisée, qui apporte également un complément de calories nécessaire à la séparation par distillation. Ceci permet soit d'abaisser le niveau thermique au niveau du rebouilleur, soit d'en diminuer la surface et, dans l'un ou l'autre cas, de diminuer la décomposition de l'hydrazine.

On entend par eau vaporisée de l'eau dont la température est généralement comprise entre 130 et 220°C et la pression relative entre 3 et 18 bar.

L'eau introduite sous forme d'eau vaporisée représente entre 20 et 80 % et de préférence entre 40 et 60 % de l'eau totale.

Cette eau pourra provenir soit d'une alimentation externe, soit d'un recyclage de l'eau de procédé en provenance des autres étapes du procédé global.

Le choix des caractéristiques précises de cette eau vaporisée ainsi que la quantité utilisée dépend naturellement de la réaction mise en œuvre et des conditions opératoires de la colonne.

L'eau vaporisée est généralement injectée en un seul point, pour des raisons de simplicité, et ce point est de préférence situé en fond de colonne, et avantageusement dans une zone où le rapport des distances "point d'injection – extrémité supérieure de colonne" et "point d'injection – extrémité inférieure de colonne" est supérieur ou égal à 5/1.

Dans une variante du procédé, on pourra avoir deux ou plusieurs points d'injection, l'un d'entre eux, celui fournissant plus de 50/60 % des calories apportées sous cette forme, étant situé au fond de colonne.

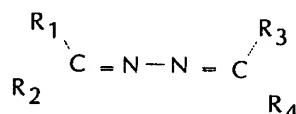
L'efficacité du procédé est déterminée par la quantité d'hydrazine formée et décomposée et cela en mesurant au niveau des événements de la colonne la

composition analytique de l'effluent : azote, ammoniac, hydrogène. De cette composition, on déduit la décomposition due à la réaction (I), volume d'azote, et à la réaction (II), volume d'hydrogène.

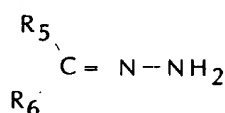
Le procédé de l'invention s'applique à un procédé d'hydrolyse utilisant un rebouillage classique, par apport de calories en fond de colonne. Il est de préférence mis en œuvre avec la méthode de rebouillage décrite dans le brevet EP 0431998 dans laquelle pour chauffer la solution aqueuse d'hydrazine essentiellement en phase liquide, on met la phase liquide en pression pendant qu'on la chauffe, c'est-à-dire que la solution aqueuse d'hydrazine absorbe l'énergie thermique sous forme d'une augmentation de sa température puis on détend cette solution et l'énergie précédente est restituée sous forme d'une vaporisation, c'est-à-dire que l'on utilise un rebouilleur à circulation forcée.

Le procédé de l'invention s'applique à l'hydrolyse des azines ou des produits homologues tels que l'hydrazone.

On désigne respectivement par azine et hydrazone les produits de formule :

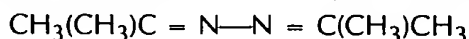


et

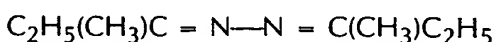


dans lesquels  $R_1$  à  $R_6$  sont identiques ou différents et désignent de l'hydrogène, un radical alkyl linéaire ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un radical alkyl ramifié ou cycloalkyl ayant de 3 à 12 atomes de carbone, un radical aryl ayant de 6 à 12 atomes de carbone. Les radicaux  $R_1$  à  $R_6$  reliés au même atome de carbone de l'azine ou de l'hydrazone peuvent être eux-mêmes reliés et représenter ensemble un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 3 à 12 atomes de carbone.

Tous les radicaux  $R_1$  à  $R_6$  précédents peuvent aussi être substitués par un chlore, un brome, un fluor ou un groupe nitro, hydroxy, alcoxy ou une fonction ester. L'invention est particulièrement utile pour l'acétone azine :



la méthyléthylcétazine



et les hydrazones correspondantes.

La figure 1 décrit un dispositif de mise en œuvre du procédé de l'invention et la figure 2 celui de l'art antérieur.

Dans la figure 1, (1) représente une colonne à distiller dans laquelle on introduit en haut de colonne de l'azine par la conduite (2) et de l'eau par la conduite (4). Une fraction de l'eau amenée par la conduite (3) est envoyée par la conduite (5) à un échangeur (6), puis alimente, sous forme d'eau vaporisée le bas de la colonne (1). L'hydrazine produite est soutirée en bas de colonne par la conduite (7). Une fraction de cette hydrazine est dérivée par la colonne et adressée à une pompe (9) puis à un échangeur (10) avant d'être réinjectée à un niveau thermique plus élevé en bas de colonne (1). En haut de colonne (1) on soutire par la conduite (11) un azéotrope cétone eau et des gaz inertes qui sont séparés après passage dans un échangeur (12). La fraction liquide azéotrope cétone eau est recyclée partiellement par la conduite (14) en haut de colonne (1).

La figure 2 illustre la technique de l'art antérieur dans laquelle l'eau est introduite en haut de colonne (1) par la conduite (3). L'hydrazine formée est soutirée par la conduite (7) et partiellement recyclée dans la colonne (1) par l'intermédiaire de la conduite (8) après passage dans une pompe (9) et un échangeur (10) qui élèvent son niveau thermique.

Le procédé de l'invention sera mieux compris à la lumière des exemples ci-après :

#### Exemple 1

On réalise l'hydrolyse de la Mecazine (Méthyl-éthylazine) dans une colonne à plateaux. L'eau et la mecazine sont injectées en tête de colonne, l'eau vaporisée est injectée en fond de colonne, ainsi que cela est illustré en figure 1. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- |    |   |                           |                         |
|----|---|---------------------------|-------------------------|
|    | • | Température en fond       | 178 - 190°C             |
| 30 | • | Pression en tête          | 7,5 à 9,7 bar (relatif) |
|    | • | Injection eau vaporisée   | T : 180 - 195 °C        |
|    | • | Rebouillage               | T : 200°C               |
|    |   |                           | P : 16 bar              |
|    | • | Injection d'azine         | 4 t/h                   |
| 35 | • | Injection d'eau totale    | 10,4 t/h                |
|    | • | Injection d'eau vaporisée | 5 t/h                   |
|    | • | Soutirage d'hydrazine     | 9,1 t/h                 |
- (HHZ exprimé en hydrate d'hydrazine)

14,6 % - eau 85,4 %)

- **Rebouillage**

Débit de recirculation 17,7 t/h

Consommation de vapeur 330 t/h

5      • Soutirage cétone (azéotrope) 5 t/h

(cétone 4 t/h ; eau 1 t/h)

- Events azote 12,5 kg/h

10      La quantité d'hydrazine, exprimée en hydrate d'hydrazine, décomposée mesurée selon la méthode décrite ci-dessus, est de 66,9 kg/heure, soit une perte de 4,8 % de l'hydrazine formée.

Exemple 2 - Comparatif

15      La même réaction est réalisée (voir figure 2) dans une colonne identique, les seules différences étant les suivantes :

- la totalité de l'eau est injectée en tête ;
- la quantité de soutirage pour le rebouillage est de 420 t/h et la consommation correspondante de vapeur de 21,1 t/h au lieu de 330 t/h et 17,7 t/h respectivement.

20      La récupération d'azote au niveau des événements est de 19,4 kg/h au lieu de 12,5 kg/h.

La quantité d'hydrazine, exprimée en hydrate d'hydrazine, décomposée est de 104 Kg/heure soit 7,2 % d'hydrate d'hydrazine formée.

25      Le procédé de l'invention permet de diminuer la décomposition de l'hydrazine au sein du milieu réactionnel de 33 %.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'hydrazine par hydrolyse d'une azine réalisé dans une colonne alimentée en tête, en azine et en eau, dont on soutire l'hydrazine en fond, et la cétone libérée en tête, caractérisé en ce que les calories nécessaires aux réactions et à la séparation des divers composants sont apportées pour partie par un rebouilleur, et pour partie par l'injection, en au moins un point de la colonne, d'eau vaporisée.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'eau vaporisée est injectée en fond de colonne.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que la quantité d'eau injectée sous forme d'eau vaporisée représente de 20 à 80 % et, de préférence, de 40 à 60 %, de l'eau totale.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'eau vaporisée est à une température comprise entre 130 et 220°C et à une pression relative comprise entre 3 et 18 bar.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

1/2

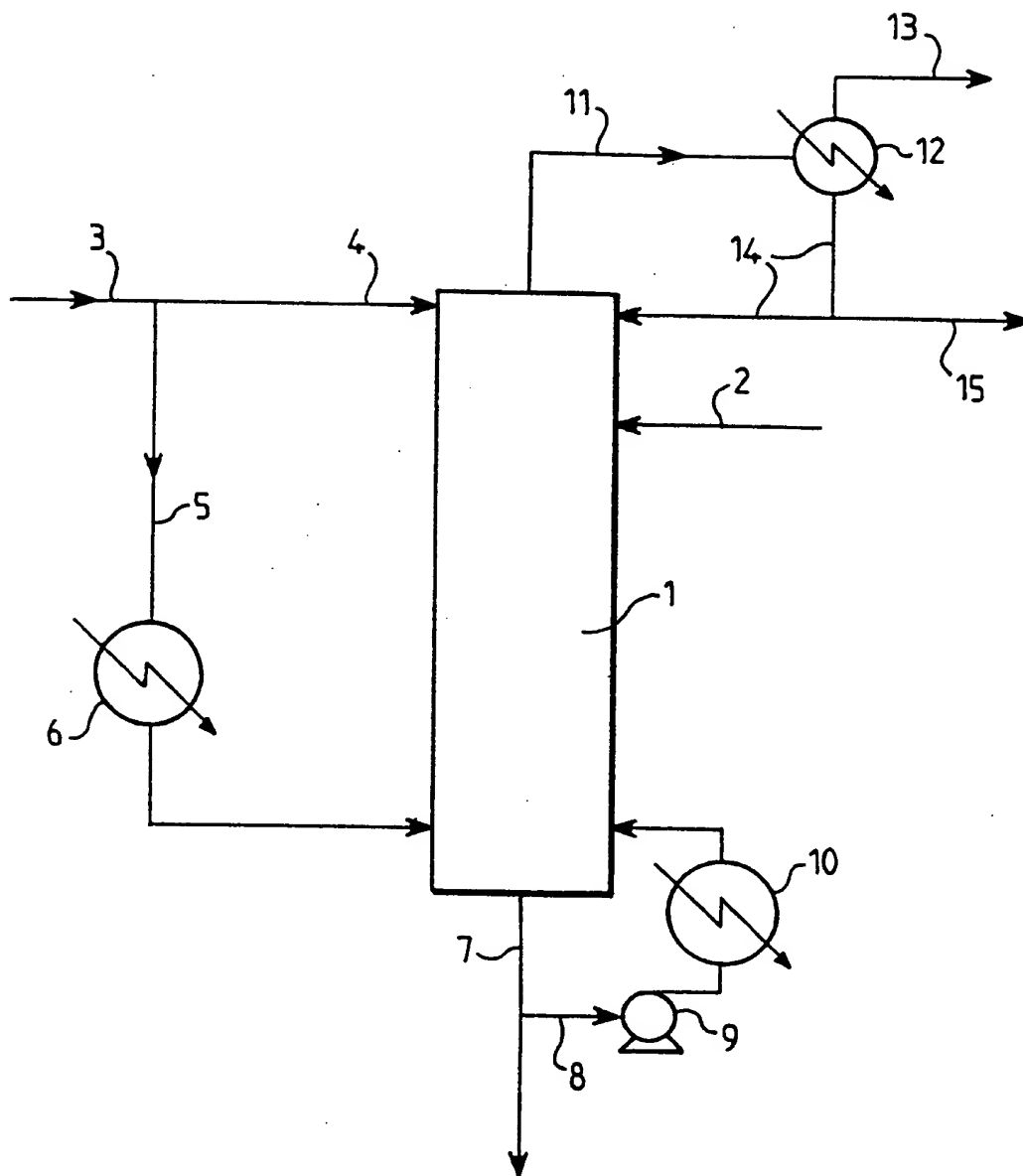


FIG.1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

2/2

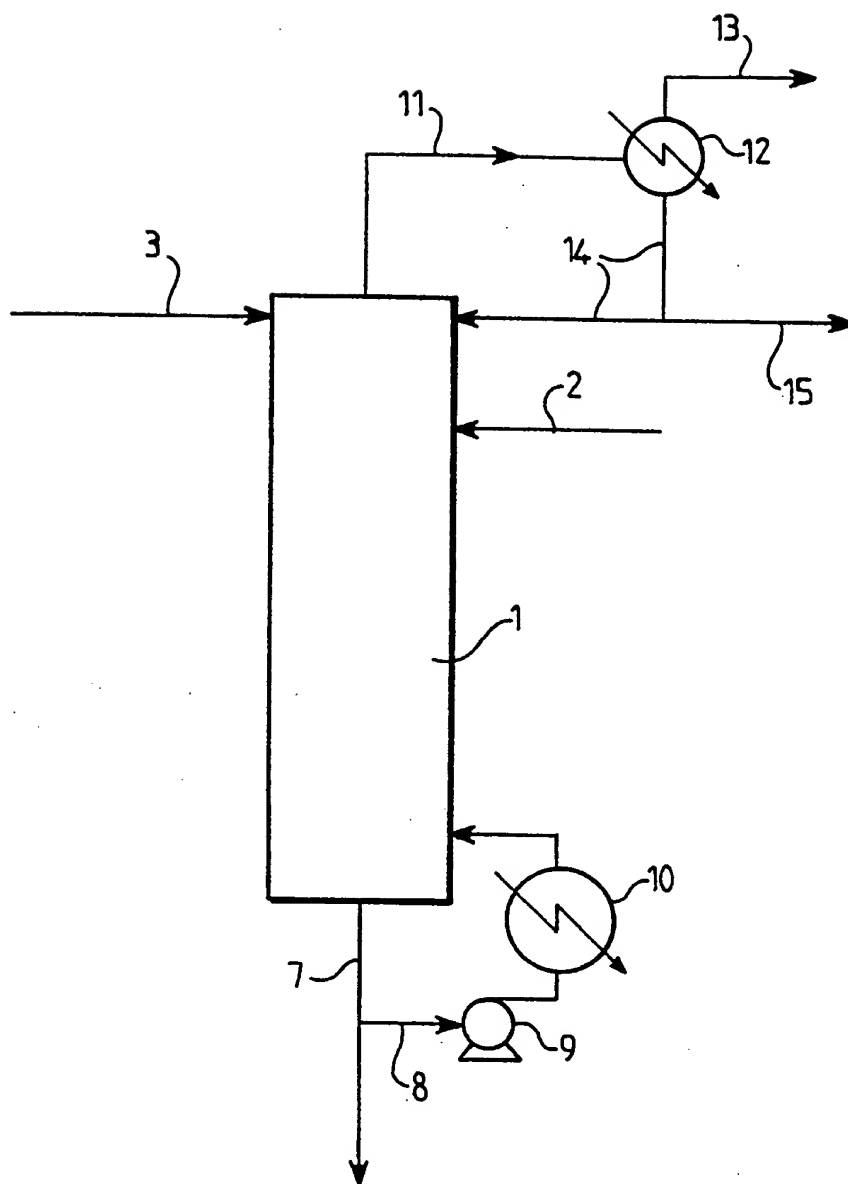


FIG. 2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 99/02786

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C01B21/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 197 743 A (FISOSN) 8 July 1970 (1970-07-08) the whole document	1-3
A	GB 1 488 967 A (OTSUKA KAGAKU YAKUHI) 19 October 1977 (1977-10-19)	
A	FR 2 323 635 A (UGINE KUHLMANN) 8 April 1977 (1977-04-08) cited in the application the whole document	
A	EP 0 431 998 A (ATOCHEM ELF SA) 12 June 1991 (1991-06-12) cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 February 2000

Date of mailing of the international search report

24/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Zalm, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/02786

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1197743	A	08-07-1970	NONE	
GB 1488967	A	19-10-1977	DE 2536918 A FR 2321451 A NL 7509860 A,B, US 4036936 A	24-02-1977 18-03-1977 22-02-1977 19-07-1977
FR 2323635	A	08-04-1977	BE 845315 A CA 1091894 A CH 613915 A DE 2639010 A DK 402376 A,B, ES 451454 A GB 1560688 A IE 43626 B IT 1078639 B JP 999726 C JP 52056100 A JP 54037120 B LU 75744 A NL 7609994 A,B, US 4725421 A	21-02-1977 23-12-1980 31-10-1979 31-03-1977 11-03-1977 01-10-1977 06-02-1980 22-04-1981 08-05-1985 30-05-1980 09-05-1977 13-11-1979 27-04-1978 14-03-1977 16-02-1988
EP 0431998	A	12-06-1991	FR 2655336 A CA 2031318 A,C CA 2170542 A CN 1052304 A,B EP 0952109 A FI 905951 A JP 2607444 B JP 4104905 A KR 9503334 B NO 905169 A PT 96064 A,B US 5393508 A	07-06-1991 05-06-1991 05-06-1991 19-06-1991 27-10-1999 05-06-1991 07-05-1997 07-04-1992 10-04-1995 05-06-1991 30-09-1991 28-02-1995

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
**PCT/FR 99/02786**

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
**CIB 7 C01B21/16**

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
**CIB 7 C01B**

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 1 197 743 A (FISOSH) 8 juillet 1970 (1970-07-08) le document en entier	1-3
A	GB 1 488 967 A (OTSUKA KAGAKU YAKUHIH) 19 octobre 1977 (1977-10-19)	
A	FR 2 323 635 A (UGINE KUHLMANN) 8 avril 1977 (1977-04-08) cité dans la demande le document en entier	
A	EP 0 431 998 A (ATOCHEM ELF SA) 12 juin 1991 (1991-06-12) cité dans la demande	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

**16 février 2000**

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

**24/02/2000**

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

**Zalm, W**

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux zones de familles de brevets

Recherche Internationale No

PCT/FR 99/02786

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1197743	A	08-07-1970	AUCUN	
GB 1488967	A	19-10-1977	DE 2536918 A	24-02-1977
			FR 2321451 A	18-03-1977
			NL 7509860 A,B,	22-02-1977
			US 4036936 A	19-07-1977
FR 2323635	A	08-04-1977	BE 845315 A	21-02-1977
			CA 1091894 A	23-12-1980
			CH 613915 A	31-10-1979
			DE 2639010 A	31-03-1977
			DK 402376 A,B,	11-03-1977
			ES 451454 A	01-10-1977
			GB 1560688 A	06-02-1980
			IE 43626 B	22-04-1981
			IT 1078639 B	08-05-1985
			JP 999726 C	30-05-1980
			JP 52056100 A	09-05-1977
			JP 54037120 B	13-11-1979
			LU 75744 A	27-04-1978
			NL 7609994 A,B,	14-03-1977
			US 4725421 A	16-02-1988
EP 0431998	A	12-06-1991	FR 2655336 A	07-06-1991
			CA 2031318 A,C	05-06-1991
			CA 2170542 A	05-06-1991
			CN 1052304 A,B	19-06-1991
			EP 0952109 A	27-10-1999
			FI 905951 A	05-06-1991
			JP 2607444 B	07-05-1997
			JP 4104905 A	07-04-1992
			KR 9503334 B	10-04-1995
			NO 905169 A	05-06-1991
			PT 96064 A,B	30-09-1991
			US 5393508 A	28-02-1995